

10-0376366

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>8</sup> C04B 25/06	(45) 공고일자 2006년 09월 17일
(21) 출원번호 10-1999-0001747	(11) 등록번호 10-0376366
(22) 출원일자 1999년 01월 21일	(24) 등록일자 2006년 09월 05일
(30) 우선권주장 98-010047 1998년 01월 22일 일본 (JP)	(65) 공개번호 특 1999-0068042
	(43) 공개일자 1999년 08월 25일
(73) 특허권자 니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드 일본국, 오사카 541, 오사카시, 추오구, 고라이바시 4-초메, 1-1 아마시타마키하코	
(72) 발명자 일본국 오사카후수미타시타카시로조오9-10-107 하라타츠요시 일본국 오사카후수미타시타카시로조오3-4-3-619 유마사츠토무 일본국 오사카후수미타시타카시로조오5-1-16-803 니와히로카즈 일본국 오사카후수미타시덴노지쿠시미즈다니조오17-21 하사구, 하명록	
(74) 대리인	

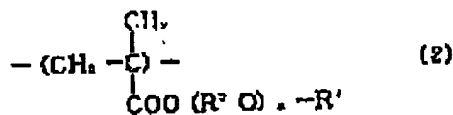
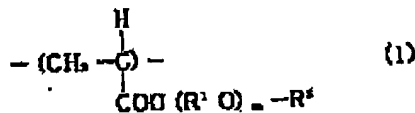
심사관 : 양만수

## (54) 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물

## 요약

고로시의 유효표면적이 적고 또한 저온시의 첨가량 증가가 적다고 하는 감수성능의 온도 의존성이 적은 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물을 제공한다.

시멘트 혼화제는 화학식(1)에 표시된 구성단위 (I) 및 아래의 화학식(2)에 표시된 구성단위 (II)를 필수 구성단위로 포함하며 화학식(3)에 표시된 구성단위 (III)를 더 포함할 경우가 있고 상기 구성단위 (III)의 함유량이 45 중량% 이하인 공중합체(A), 및/또는 상기 공중합체(A)를 더욱 알칼리성 물질로 중화시켜 얻은 공중합체(B)를 필수 성분으로 한다.



참고문헌

발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 해결하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물에 관한 것이다. 더 자세하게는 시멘트 페이스트, 모르타르, 또는 콘크리트의 고온시의 유동 유지성이 뛰어나며 또한 저온시에도 뛰어난 유동성을 발현하는 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물에 관한 것이다.

1981년에 콘크리트 구조물의 조기 열화가 사회 문제가 된 이후, 콘크리트 속의 단위 수량을 감소시키므로써 그 시공성과 내구성을 향상시키는 일이 촉구되어온 가운데 시멘트 배합물의 품질, 성능에 지대한 영향을 미치는 시멘트 혼화제에 대한 기술 혁신이 활발히 진행되고 있다.

종전의 수법으로서는 AE제 또는 AE감수제를 첨가한 유동성(이하 "슬럼프"라고 함.)이 낮은 생콘크리트를 플랜트로 제조하여 믹서차로 타설현장으로 운반한 후 이에 유동화제를 첨가, 유동화시켜 슬럼프를 소정의 수치로 돌리는 유동화 공법을 취했다. 그러나 이 공법에는 믹서차로 유동화제를 콘크리트에 첨가하여 고반 혼합할 때 발생할 수열 및 배기가스의 환경문제, 얻어지는 유동화 콘크리트의 품질 책임의 소재, 유동화 콘크리트 슬럼프의 현저한 경시저하(이하 "슬럼프로스"라고 함) 등의 여러 문제가 있었다.

그리하여 생콘크리트 플랜트에서 첨가할 수 있는 이른바 고성능 AE감수제 개발이 집중적으로 추진되고 있다. 그러나 얻어지는 생콘크리트를 며칠만에 원격지로 반송하는 등의 가혹한 사용 조건하에서는 슬럼프로스를 충분히 억제 못할 경우가 있는 것이 현상이다.

한편 온도가 저하하는 겨울철에는 감수성이 저하하여 소정의 유동성을 얻기 위하여 필요한 감수제 첨가량이 증가되어 콘크리트 품질 관리 면에서 문제가 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

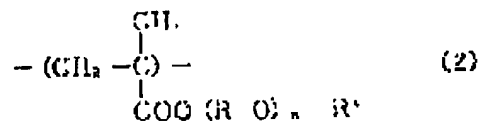
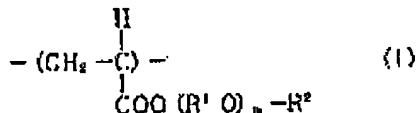
따라서 본 발명의 목적은 고온시의 슬럼프로스가 적고 또한 저온시의 첨가량 증가가 적다는 감수성능의 온도 의존성이 적은 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물을 제공함에 있다.

종전부터 (메타)아크릴산의 폴리알킬렌폴리메테 에스테르 및 불포화카르복실산을 공중합시킨 공중합체를 포함한 혼화제가 공개특8-268741호 공보, 공개특8-053522호 공보, 공개특7-247150호 공보, 공개특6-092703호 공보, 공개특6-144906호 공보에 개시되고 있다. 또한 (메타)아크릴산의 폴리알킬렌폴리메테 에스테르 및 (메타)아크릴산을 공중합시킨 공중합체를 포함한 시멘트 혼화제가 공개특9-40446호 공보에 개시되고 있다.

이들 공보에 개시된 시멘트 혼화제는 모두 단위 수량을 절이거나, 슬럼프로스를 억제할 것을 목적으로 하고 있으나 고온시에 슬럼프로스를 억제하고 또한 저온시의 첨가량을 줄일 수 있는 감수성능의 온도 의존성을 적게 함을 목적으로 하는 것은 아니다.

본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위하여 예의검토하였다. 그 결과 (메타)아크릴산의 폴리알킬렌폴리메테 에스테르로서 그 폴리알킬렌폴리메테 사슬을 구성하는 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 10 이상으로 하여 그 말단 탄소원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 가진 특정한 복수의 단량체를 사용하여 불포화카르복실산의 함유량을 45 중량% 이하로 한 단량체 성분을 중합하여 공중합체를 얻도록 했을 때 비로소 상기 과제를 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본 발명에 관한 시멘트 혼화제는 아래의 화학식(1)에 표시된 구성단위(I) 및 아래의 화학식(2)에 표시된 구성단위(II)를 필수 구성단위로서 포함하여 아래 화학식(3)에 표시된 구성단위(III)를 더 포함할 경우가 있고 상기 구성단위(III)의 함유량이 45 중량% 이하인 공중합체(A), 및/또는 상기 공중합체(A)를 다시 알칼리성 물질로 중화시켜 얻은 공중합체염(B)을 필수 성분으로 한다.

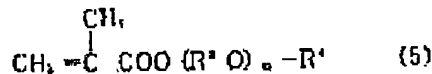
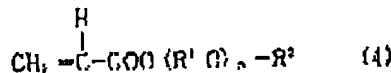


(단, 위의 식 중, R'O 및 R''은 탄소수 2~18인 옥시알킬렌기 1종, 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 2종 이상의 경우는 별록 상태로 부가 되어도 불규칙적으로 부가되어도 무방하며, n 및 n은 옥시알킬렌기의 평균적 부가 물수이며, 10 이상의 정수로서 나열하며 R' 및 R''은 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다)



(단, 위의 식 중,  $R^*$ ,  $R^*$ ,  $R^*$ 는 각각 독립하여 수소원자, 메틸기 또는  $(CH_2)_pCOOX$ 기를 나타내며  $X$ 는 수소 원자, 1가 금속, 2가 금속 양이온기 또는 유기아민기를 나타내며  $p$ 는 0~2인 정수를 나타내며  $COOX$ 기가 2개 이상 존재할 경우 무수물 형태도 된다)

본 발명에 관한 다른 시멘트 혼화제는 아래의 화학식(4)에 표시된 단량체(a) 및 아래의 화학식(5)에 표시된 단량체(b)를 필수 성분으로 포함하고, 불포화카르복실산계 단량체(c)를 더 함유할 수 있으며 상기 불포화카르복실산계 단량체(c)의 함유량이 전체의 45 중량% 이하인 단량체 성분들 공중합하여 얻은 공중합체(c), 및/또는 상기 공중합체(c)를 다시 알칼리성 물질로 중화시켜 얻은 공중합체염(D)을 필수 성분으로 한다.



(단, 위의 식 중,  $R^*O$  및  $R^*O$ 는 탄소수 2~16인 옥시알킬렌기 1종, 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 2종 이상의 경우는 블록 형태로 부가 되어도 불규칙적으로 부가되어도 무방하며  $n$  및  $n$ 은 옥시알킬렌기의 평균적 부가 횟수이며, 10. 이상의 정수를 나타내며,  $R^*$  및  $R^*$ 는 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다)

이에 대하여 특허평8-268741호 공보의 공중합체는 그 폴리알릴렌글리콜 사슬이 짧고 특허평8-053522호 공보의 공중합체는 다량의 불포화카르복실산과 수소성 단량체를 사용해서 제조되는 공중합체이며 특허평6-144906호 공보의 공중합체는 그 폴리알릴렌글리콜 사슬의 말단이 방향족기이기 때문에 모두 고온에서 슬립프로스 억제와 저온에서의 용가량 삭감을 동시에 달성하지 못한다. 또한 특허평7-247150호 공보, 특허평6-092703호 공보 및 특허평9-040446호 공보의 공중합체는 모두 그 폴리알릴렌글리콜 사슬의 말단에 수산기를 가지기 때문에 겔화하기 쉽고, 공업적으로 생산하기가 어렵다. 비록 실험실에서 이들 공중합체를 제거할 수 있었다 하더라도 시멘트 혼화제로 사용했을 때 겔화를 방지하기 위한 연쇄이동제로 다량으로 첨가할 필요가 있고 강수 성능이 현저하게 저하된다. 이에 대하여 본 발명에서는 폴리알릴렌글리콜 사슬의 말단이 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기이기 때문에 겔화는 생기지 않는다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하에 본 발명에 관한 시멘트 혼화제 및 시멘트 조성물을 자세하게 설명한다.

#### [시멘트 혼화제]

본 발명에 의한 시멘트 혼화제는 공중합체(A) 및/또는 이 공중합체(A)를 알칼리성 물질로 중화하여 얻어지는 공중합체염(B)을 필수 성분으로 한다.

공중합체(A)는 상기 화학식(1)에서 표시된 구성단위(I) 및 상기 화학식(2)에서 표시된 구성단위(II)를 필수 구성단위로 포함하며 상기 화학식(3)에서 표시된 구성단위(III)를 포함할 수 있는 공중합체이다. 공중합체(A)는 상기 화학식(3)으로 표시된 구성단위(III)를 더 필수 구성단위로 포함하여 바람직하며 후술하는 단량체(d)에 유래하는 구성단위(IV)를 포함하는 것이라도 좋다.

공중합체(A)를 구성하는 각 구성단위 비율은 구성단위(III)이 공중합체(A) 전체의 45 중량% 이하(바람직하게는 40 중량% 이하, 보다 바람직하게는 35 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하, 특히 바람직하게는 25 중량% 이하, 가장 바람직하게는 20 중량% 이하)이면 특별한 한정은 없으며 구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/구성단위(IV)=1~98/1~98/1~45/0~70(중량%)의 범위가 적당하지만 구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/구성단위(IV)=5~93/5~93/2~40/0~50(중량%)의 범위가 바람직하며 구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/구성단위(IV)=5~87/10~92/3~35/0~40(중량%)의 범위가 보다 바람직하며 구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/구성단위(IV)=5~81/15~91/4~30/0~30(중량%)의 범위가 더욱 바람직하며 구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/구성단위(IV)=10~76/20~86/4~26/0~30(중량%)의 범위가 특히 바람직하고, 구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/구성단위(IV)=10~76/20~86/4~26/0~30(중량%)의 범위가 최고로 바람직하다. 이 비율의 범위에서 벗어나는 목적으로 하는 범위 단 성능의 시멘트 혼화제가 되지 않는다, 특히 구성단위(III)이 45 중량%를 넘을 경우 고온시의 슬립프로스 및 겔화 지연성이 현저하게 나타나 바람직하지 못한다.

공중합체(A)는 예를 들어 구성단위(I)를 주는 단량체(예를 들어 추출하는 단량체(a)) 및 구성단위(II)를 주는 단량체(예를 들어 추출하는 단량체(b))를 필수 성분으로 포함하여 구성단위(III)를 주는 단량체(예를



호 부가 동 어느 방법으로도 사용할 수 있다.

[illegible]

전 발령에서 사령되는 화학종(5)로 표시된 단량체(6)는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-부탄올, 옥탄올, 2-메틸-1-헥산올, 노닐알코올, 라우릴알코올, 세틸알코올, 스테아릴알코올 등의 탄소원자수 1~30의 포화 1차 알코올, 아릴알코올, 에터알코올, 크레틸알코올, 올릴알코올 등의 탄소원자수 2~30의 불포화 1차 알코올, 시크로헥산올 등의 탄소원자수 3~30인 지방족 고리 화합물, 알코올류 중 하나에 에스테르화 2~18인 알릴알코올을 부가하므로써 얻어지는 알킬시클로알킬 및 크레틸과 에틸크릴산의 에스테르 화합물이다.

[illegible]

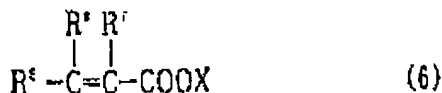
단량체(b) 및 구형단량체(ii)의 육시암필렌기의 평균 부가 집수  $n$ 은 10 이상의 정수이지만 이 평균 부가 집수  $n$ 이 10보다 적을 경우에는 천수설의 제한으로 인해서 분산성형이 제한하므로 필요함기량의 대략 2배 정도를 초과하여 바람직하지 못하다. 한편 이 평균 부가 물수의 총내에 따라 반응성이 제한되며, 수율이 제한되기 때문에 10~500의 정수가 바람직하며 10~300의 정수가 보다 바람직하며 15~500의 정수가 더욱 바람직하다.

단량체(b) 및 구성단위(II)의 옥시알킬렌기 R<sup>1</sup>의 탄소수로서는 2~18의 범위가 적당하지만 2~8의 범위가 바람직하며 2~4의 범위가 보다 바람직하다. 또한 에틸렌산화물, 프로판렌산화물 및 부틸렌산화물, 스티렌산화물 등 중에서 선택되는 임의의 2종족 이상의 알킬렌산화물 부가물에 관해서는 임의의 부가, 예를 들면 가, 산화 부가 또는 분할 방법으로 사용할 수 있다.

단말제(b)로서 1종목만을 사용할 경우에는 전수성과 소수성의 균형을 잡기 위하여 옥시알릴렌기 중 옥시에틸렌기 비율을 전수 성분으로 포함하는 것이 바람직하며 더욱이 50% 이상은 옥시에틸렌기일 바람직하다.

다. 당량체 (a) 및 구성단위 (I)의 옥시알릴렌기의 평균 부가 몰수  $n_a$ 와 단량체 (b) 및 구성단위 (II)의 옥시알릴렌기의 평균 부가 몰수  $n_b$ 의 관계에 대한 선형 회귀 분석은 없다. 따라서 미지 중 한쪽이 10~30몰의 사슬 길이가 짧은 옥시알릴렌 사슬을 가질 경우 다른 쪽이 110~300몰의 사슬 길이가 긴 옥시알릴렌 사슬을 가질 경우, 30~100몰의 사슬 길이가 짧은 옥시알릴렌 사슬을 가질 경우, 100~300몰의 사슬 길이가 긴 옥시알릴렌 사슬을 가질 경우 등도 적당하며 또한 모두 10~100몰의 사슬 길이가 중 정도 또는 짧은 옥시알릴렌 사슬을 가질 경우, 300몰의 사슬 길이가 중 정도 또는 긴 옥시알릴렌 사슬을 가질 경우 등도 적당하다.

본 발명에서 사용되는 분초화카르복실산계 단량체(c)는 카르복실기를 가진 올포화단량체이며 아래 화학식 (6)으로 표시되는 단량체이다.



(단, 식중  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 각각 독립하여 수소원자, 메틸기 또는  $(CH_2)_pCOOX$ 기를 표시하며, X는 수소, 1가 금속, 2가 금속, 암모늄기, 또는 유기 아민기를 표시하며, p는 0~2의 정수를 나타내며, COOX기가 2개 존재할 경우는 무수물을 형성해도 좋다.)

본 발명에서 사용되는 폴리화카보네산계 단량체 (c)의 구체적인 예로서는 아크릴산계 단량체로서, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 미합의 급속중, 암모늄염, 이민염 등을 들 수 있다. 또 폴리화디카보네산계 단량체로서는 말산, 이탄산, 시트리콘산, 푸마르산, 또는 이들의 중합체, 암모늄염, 이민염, 아민염 등을 이, 그리고 이들의 무수물로서는 무수말산, 무수아마르산, 무수시트리콘산 등을 들 수 있다. 그 중에서 아크릴산계 단량체가 바람직하다. 또한 이들 단량체 (c)는 두 종류 이상 병용해도 좋다.

단량체 (d)는 단량체 (a), (b) 및 (c)와 공중합이 가능한 단량체이다.

[illegible]

공중합체(C)는 단량체(a) 및 (b)를 공중합한 것: 단량체(a), (b) 및 (c)를 공중합한 것 또는 단량체(a), (b), (c) 및 (d)를 공중합한 것들 중 어느 것이라고 본다. 이들의 단량체의 비율비율은 단량체(c)가 단량체(a) 또는 (b)의 45중량% 이하(바람직하게는 40중량% 이하, 보다 바람직하게는 35중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30중량% 이하, 특히 바람직하게는 25중량% 이하, 가장 바람직하게는 20중량% 이하)이며 특별한 제한은 없으며 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/단량체(d)=1/98/1~96/1~45/0~70(중량%)의 범위가 적당하지 않으나 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/단량체(d)=58/5~93/2~40/0~50(중량%)의 범위가 바람직하며 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/단량체(d)=5~87/10~92/3~35/0~40(중량%)의 범위가 보다 바람직하며 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/단량체(d)=5~81/15~91/4/30/0~30(중량%)의 범위가 더욱 바람직하고 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/단량체(d)=10~76/20~66/4~25/0~30(중량%)의 범위가 더더욱 바람직하고 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/단량체(d)=10~75/20~66/4~20/0~30(중량%)의 범위가 가장 바람직하다.

다. 이 비율의 범위에서 벗어나면 목적으로 하는 뛰어난 시멘트 혼화제를 얻지 못한다. 특히 단량체(c)를 45중량%를 넘어서 대량으로 사용했을 때에는 고온시의 슬럼프로스 및 경화 지연성이 현저하게 나타나 바람직하지 못한다.

공중합체(C)를 얻기 위해서는 중합개시제를 사용하여 상기 단량체 성분들 공중합시키면 된다. 공중합은 용매 중에서의 중합이나 피상 중합 등의 방법으로 할 수 있다.

용매 중에서의 중합은 회분식으로도 연속식으로도 할 수 있으며, 그 때에 사용될 용매로서는 물 ; 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 저급 알코올 ; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산, n-헥산 등의 방향족 또는 지방족 탄화수소 ; 아세톤에틸 용의 에스테르 화합물 ; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤화합물 ; 동등 물을 수 있다. 원료단량체 및 얻어지는 공중합체(C)의 용해성 및 해당 공중합체(C)를 사용할 때의 편의를 위하여 물 및 탄소원자수 1~4인 저급 알코올로 된 물리에서 선택된 적어도 한 가지를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 탄소원자수 1~4인 저급 알코올로 중에서도 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 특히 효과적이다.

물 매체 중에서 공중합을 할 때에 중합개시제로 암모늄 또는 알칼리 금속의 과산화물 또는 과산화수소수 등 수용성의 중합개시제가 사용된다. 이 때 마황산수소나트륨, 용액 용의 옥신제를 병용할 수도 있다. 또 저급알코올, 방향족탄화수소, 에스테르화합물, 또는 케톤화합물을 용매로 하는 중합에는 벤조일과 산화물이나 라우로일과 산화물 등의 과산화물 ; 쿠엔히드로과산화물 등의 히드로과산화물 ; 아조비스이소부티로니트릴 등의 방향족아조화합물이 중합개시제로 사용된다. 그리고 물-저급알코올 혼합용제를 사용할 경우에는 상기 각종 중합개시제 또는 중합개시제와 옥신제와의 적당량을 용액에서 적당하게 선택하여 사용할 수가 있다. 중합온도는 사용할 용매나 중합개시제에 의하여 적당하게 결정되지만 일반적으로 0~120℃의 범위에서 행해진다.

과산화물은 중합개시제로서 반조일과 산화물이나 라우로일과 산화물 등의 과산화물 ; 쿠엔히드로과산화물 등의 히드로과산화물 ; 아조비스이소부티로니트릴 등의 지방족아조화합물 등을 사용하여 50~200℃의 온도범위내에서 행해진다.

또한 얻어지는 공중합체(C)의 분자량 조절을 위하여 티올계 연쇄이동제를 병용할 수도 있다. 이 때에 사용될 티올계 연쇄이동제는, 화학식  $HS-R'-O-Eg$  (단, 식중  $R'$ 은 탄소원자수 1~2인 알킬기를 나타내며,  $Eg$ 는 -OH, -COOH, -COOR' 또는  $SO_3M$ 기를 나타내며,  $M$ 은 수소, 1가 금속, 2가 금속, 암모늄기 또는 유기아민기를 나타내며  $R'$ 은 탄소수 1~10인 알킬기를 나타내며,  $g$ 는 1~2의 정수를 나타낸다.)로 표시되며, 예를 들어 머캅토에탄올, 티오글리세롤, 티오글리콜산, 2-머캅토프로피온산, 3-머캅토프로피온산, 티오알레산, 티오글리콜산수화물, 3-머캅토프로피온산수화물 등을 들 수 있고 이들을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

이렇게 해서 얻어진 공중합체(C) 또는 공중합체(A)는 그대로 시멘트 혼화제의 주성분으로 사용되지만 필요에 따라 알칼리성 첨가제를 더 중화시켜 얻어지는 공중합체염(D) 또는 공중합체염(E)을 시멘트 혼화제 주성분으로 사용해도 좋다. 이러한 알칼리성 물질로서는 1가 금속 및 2가 금속의 수산화물, 염화물 및 탄소염 등의 무기를 ; 암모니아 ; 유기아민 등이 바람직한 것으로 볼 수 있다.

또 본 발명의 시멘트 혼화제로서 사용될 공중합체(A) 및/또는 공중합체(B), 공중합체(C) 및/또는 공중합체(D)의 중량 평균 분자량으로서 500~500,000, 특히 5,000~300,000의 범위로 하는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량 5000이미면 시멘트 혼화제의 감수 성능이 저하하기 때문에 바람직하지 못하다. 한편 500,000을 넘는 분자량으로서 시멘트 혼화제의 감수 성능, 슬럼프로스 방지 능력이 저하하기 때문에 바람직하지 못하다.

#### [시멘트 조성물]

본 발명에 관한 시멘트 조성물은 시멘트, 상기 시멘트 혼화제 및 물을 필수 성분으로 포함하는 조성물이며 예를 들어 시멘트페이스트, 모르타르, 콘크리트로서 사용된다.

시멘트로서는 포틀랜드 시멘트, 비라이트 고탄유 시멘트, 알루미늄 시멘트, 각종 혼합 시멘트 등의 수경 시멘트나 석고 등의 수경 재료 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 시멘트 조성물 중 시멘트 혼화제의 배합비율에는 특별한 한정은 없으나 수경 시멘트를 사용하는 모르타르나 콘크리트 등에 사용할 경우에는 시멘트 중량의 0.01~2.0%, 바람직하게는 0.02~1.0%, 보다 바람직하게는 0.05%~0.6%이다. 상기의 양을 석출 때 첨가함으로써 고감수성의 달성, 슬럼프로스 방지 성능 향상, 단위수량의 저감, 강도의 증대, 내구성의 향상 등 각종의 바람직한 제 효과를 얻을 수 있다. 상기 배합비율이 0.01%미만이면 성능적으로 불충분하며, 반대로 2.0%를 넘게 다량을 사용하더라도 그 효과는 실질적으로 나타나지 않아 경제적인 면에서도 불리하게 된다.

본 발명의 시멘트 조성물에 있어서 그 1m<sup>3</sup>당의 시멘트 사용량이나 단위 수당에는 특별한 제한은 없으나 단위수당 100~185kg/m<sup>3</sup>, 물/시멘트 중량비 0.10~0.7, 바람직하게는 단위수당 120~175kg/m<sup>3</sup>, 물/시멘트 중량비 0.2~0.65가 적당하다. 해당 시멘트 조성물은 또 필요에 의하여 모래, 자갈 등의 골재가 배합된다.

본 발명의 시멘트 조성물은 공지된 시멘트 분산제를 포함하는 것이라도 좋다. 이와 같은 공지된 시멘트 분산제로서는 예를 들어 리그난술폰산염 ; 폴리올유도체 ; 나프탈렌술폰산포르말린축합물 ; 팔라민술폰산포르말린축합물 ; 폴리스틸렌술폰산염 ; 특개평 1-113419와 같이 아미노마릴술폰산-페놀-포르말린히드록실물 등의 아미노술폰산계 ; 특개평 2-67705와 같이 (a)성분으로서 폴리알릴렌글리콜모노(메타)아릴설페이트에 대르게 화합물과 (메타)아릴설페이트 화합물과의 공중합체 및/또는 그 염, (b)성분으로서 폴리알릴렌글리콜모노(메타)아릴설페이트에 대르게 화합물과 무수말린산과의 공중합체 및/또는 그 염, (c)성분으로서 폴리알릴렌글리콜모노(메타)아릴설페이트에 대르게 화합물과 폴리알릴렌글리콜계 화합물인 말라산에스테르과의 공중합체 및/또는 그 염으로 된 시멘트 분산제, 특허공보 제2508113호와 같이 A성분으로서 (메타)아릴설페이트의 폴리알릴렌글리콜에스테르(메타)아릴설페이트(염)과의 공중합체, B성분으로서 특정 폴리메틸렌

폴리알킬 폴리프로필렌글리콜계 화합물, C성분으로서 특정한 계면활성제로 된 끈그리트 혼화제, 특개소62-216950와 같이 (메타)아크릴산의 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜에스테르 혹은 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜 모노(메타)아릴에테르, (메타)아릴술폰산(염), (메타)아크릴산(염)으로 되는 공중합체, 특개평1-228757과 같이 (메타)아크릴산의 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜에스테르, (메타)아릴술폰산(염), (메타)아크릴산(염)으로 되는 공중합체, 특개평5-36377과 같이 (메타)아크릴산의 폴리에틸렌(프로필렌)글리콜에스테르, (메타)아릴술폰산(염), 혹은 p-(메타)아릴옥시벤젠술폰산(염), (메타)아크릴산(염)으로 되는 공중합체, 특개평4-149056과 같이 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아릴에테르와 말레산(염)과의 공중합체, 특개평5-170501과 같이 (메타)아크릴산의 폴리에틸렌글리콜에스테르, (메타)아릴술폰산(염), (메타)아크릴산(염), 알칸디올모노(메타)아크릴레이트, 폴리알릴렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 분자 중에 아미드를 가진  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 단량체로 되는 공중합체, 특개평6-191918과 같이 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아릴에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산알릴에테르, (메타)아크릴산(염), (메타)아릴술폰산(염), 혹은 p-(메타)아릴옥시벤젠술폰산(염)으로 되는 공중합체, 특개평5-43288과 같이 알콕시폴리알릴렌글리콜모노아릴에테르와 말레산의 공중합체, 혹은 그 가수분해물 또는 그 염, 특개소58-38380과 같이 폴리에틸렌글리콜모노아릴에테르와 무수말레산, 및 이들의 단량체와 공중합이 가능한 단량체로 된 공중합체, 혹은 그 염 또는 그 에스테르, 특개소59-18336과 같이 폴리알릴렌글리콜모노(메타)아크릴산에스테르계 단량체, (메타)아크릴 단량체, 및 이들 단량체와 공중합이 가능한 단량체로 되는 공중합체, 특개소62-119147과 같이 술폰산기를 가진 (메타)아크릴산에스테르 및 필요에 따라 공중합이 가능한 단량체로 되는 공중합체, 혹은 그 염, 특개평6-271347과 같이 알콕시폴리알릴렌글리콜모노아릴에테르와 무수말레산과의 공중합체와 말단에 알케닐기를 가진 폴리옥시알릴렌유도체와의 에스테르화 반응을, 특개평6-298556와 같이 알콕시알릴렌글리콜모노아릴에테르와 무수말레산과의 공중합과 말단에 술폰산기를 가진 폴리옥시알릴렌유도체와의 에스테르화 반응을, 특개평62-68806과 같이 3-에틸-3-부텐-1-올 등 특정 불포화알코올에 에틸렌수산화물을 부가한 알케닐에테르계 단량체, 불포화카르복실산계 단량체, 및 이들 단량체와 공중합이 가능한 단량체로 되는 공중합체, 또는 그 염 등의 폴리카르복실산(염) ; 동속 분출 수 있고 이들 공지의 시멘트 분산제의 적수 범용도 가능하다.

본 발명의 시멘트 조성물이 이들의 공지의 시멘트 분산제를 포함할 경우, 그 배합비율은 시멘트 분산제의 종류나 배합 및 시험조건 등에 의하여 임의로 결정하지 못하지만 본 발명의 시멘트 혼화제와 공지의 시멘트 분산제의 배합 중량 비율은 5~95:95~5, 바람직하게는 10~90:90~10의 범위이다.

그리고 본 발명의 조성물은 이하의 (1)~(20)에 예시하는 바와 같은 다른 공지의 시멘트 첨가제(제)를 포함할 것이라도 좋다.

(1) 수용성 고분자 물질 : 폴리마크릴산(나트륨), 폴리에타크릴산(나트륨), 폴리말레산(나트륨), 마크릴산 말레산 공중합체의 나트륨염기 등의 불포화카르복실산 중합물 ; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리옥시에틸렌 혹은 폴리옥시프로필렌의 또는 그들의 공중합체 ; 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시프로필셀룰로오스 등의 비이온성셀룰로오스에테르류 ; 호모글루리나 크사탄류,  $\beta$ -1, 3-폴리만탄(조핵성, 분기배상 어느 쪽이라도 좋고 예를 들어 카드란, 바리이트, 바키만, 스크레로글루칸, 라미나란 등) 등의 미셀을 발효에 의해 제조되는 다당류 ; 폴리마크릴아미드 ; 폴리비닐알코올 ; 전분 ; 전분인산에스테르 ; 알칸나트륨 ; 젤라틴 ; 분자 내에 아미노기를 가진 아크릴산의 공중합체 및 그 4급 화합물 등.

(2) 고분자에틸렌 : (메타)아크릴산알릴 등의 각종 비닐 단량체의 공중합체 등.

(3) 지연제 : 글루콘산, 글루코헥손산, 아리보산, 말레산, 또는 구연산, 및 이들 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 트리메티논염아민 등의 무기염 또는 유기염 등의 옥시카르복실산 ; 글루코오스, 프락토오스, 갈락토오스, 사카로오스, 크실로오스, 아피오스, 리보오스, 이성화당 등의 단당류와 2당, 3당 등의 올리고당, 덱스트린 등의 올리고당, 또는 에스트란 등의 다당류, 이들을 함유하는 당알콜 류의 당류 ; 소르비톨 등 당알코올 ; 불포화구수수수마그네슘 ; 인산 및 그 염 또는 중산에스테르류 ; 아미노카르복실산과 그 염 ; 알릴리글리콜알콜 ; 말린산 ; 탄닌산 ; 페놀 ; 글리세린 등의 다가 알코올 ; 아미노로 리(에틸렌포스폰산), 1-히드록시에틸렌-1, 1-디포스폰산, 에틸디아민에테르(에틸렌포스폰산), 디에틸렌 트리아민에테르(에틸렌포스폰산) 및 이들의 알릴리글리콜, 알릴리글리콜류 등의 포스폰산 및 그의 유도체 등.

(4) 조강제 ; 촉진제 ; 염화칼슘, 마그네슘, 질산칼슘, 브롬화칼슘, 요오드화칼슘 등의 가용성 칼슘염 ; 염화염, 염화마그네슘 등의 염화물 ; 수산화칼슘 ; 수산화나트륨 ; 탄산염 ; 티오황산염 ; 포황산 및 포 황산칼슘 등의 포황산염 ; 알칸올아민 ; 알루미나시멘트 함유알루미네이트시리케이트 등.

(5) 광유계소포제 : 동유, 유동파라핀 등.

(6) 유지계소포제 : 동식물유, 참기름, 피마자유, 이들의알릴렌산화물 부가물 등.

(7) 유지산계소포제 : 올레산, 스테아린산, 이들의 알릴렌산화물 부가물 등.

(8) 지방산에스테르계소포제 : 글리세린 모노리시노레이트, 알케닐호박산유도체, 소르비톨모노라우레이트, 소르비톨트라이오레이트, 천연 왁스 등.

(9) 옥시알릴렌계소포제 : 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알릴렌류 ; 디에틸렌글리콜에테르, 폴리옥시에틸렌폴리에테르, 폴리옥시프로필렌부틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌-2-에틸렌에테르, 탄소수 12~14의 고급 알코올의 옥시에틸렌옥시프로필렌 부가물 등의 폴리옥시알릴에테르류 ; 폴리옥시프로필렌제닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시알릴렌(알릴)마릴에테르류 ; 2, 4, 7, 9-테트라에틸-5-데신-4, 7-디올, 2, 5-디에틸-3-헥신-2, 5-디올, 3-에틸-1-부텐-3-올 등의 아세틸렌에테르류 ; 디에틸렌글리콜올레산에스테르, 디에틸렌글리콜라우릴산에스테르, 에틸렌글리콜디스테아린산에스테르 등의 폴리옥시알릴렌지방산에스테르류 ; 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우린산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르류 ; 폴리옥시프로필렌에틸에테르화산나트륨, 폴리옥시에틸렌도데실페놀에스테르화산나트륨 등의 폴리옥시알릴렌알릴(아릴)에테르화산에스테르류 ; 폴리옥



시에틸렌스테아릴민산에스테르 등의 폴리옥시알릴렌알릴민산에스테르류 ; 폴리옥시에틸렌라우릴아민 등의 폴리옥시알릴렌알릴아민류 ; 폴리옥시알릴렌아미드 등.

(10) 알코올계소포제 : 옥틸알코올, 헥사데실알코올, 미세틸렌알코올, 글리콜류 등.

(11) 아미드계소포제 : 마크릴레이트폴리아민 등.

(12) 인산에스테르계소포제 : 인산트리부틸, 나트륨옥타소스페이트 등.

(13) 금속비누계소포제 : 알마늄스테아레이트, 칼슘스테아레이트 등.

(14) 실리콘계소포제 : 디메틸실리콘유, 실리콘페이스트, 실리콘에멀션, 유기변성폴리실록산(디메틸폴리실록산 등의 폴리글리노실록산), 플루오로실리콘유 등.

(15) A제 : 수지비누, 포화 또는 불포화지방산, 히드록시스테아린산나트륨, 라우릴설페이트, ABS(알라벤젠폴리프로판), LAS(직쇄알킬벤젠설페이트), 알칸올포네이트, 폴리옥시에틸렌알릴(페닐)에테르, 폴리옥시에틸렌알릴(페닐)에테르황산에스테르 또는 그 염, 폴리옥시에틸렌알릴(페닐)에테르인산에스테르 또는 그 염, 탄화수소계, 알케닐설페이트,  $\alpha$ -올레핀설페이트 등.

(16) 기타의 계면활성제 : 옥타데실알코올이나 스테아릴알코올 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 지방족 1가 알코올, 아비에틸알코올 등 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 지방족 1가 알코올, 도데실마그넨 등 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가지는 1가 마그넨, 노닐페놀 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가진 알킬페놀, 도데실아민 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가진 아민, 라우린산이나 스테아린산 등의 분자 내에 6~30개의 탄소원자를 가진 카복실산에 에틸렌산화물, 프로필렌산화물 등의 알킬렌산화물을 10몰 이상 부가시킨 폴리알킬렌산화물유도체류 ; 알킬기 또는 알콕시기를 치환기로 가져도 좋은 술폰기를 가진 2개의 페닐기가 에테르결합한, 알킬도페닐에테르술폰산염류 ; 각종 용미온성계면활성제 ; 알킬아민아세테이트, 알킬트라이메틸암모늄염로라이드 등의 각종 양이온성계면활성제 ; 각종 비이온성계면활성제 ; 각종 양성계면활성제 등.

(17) 방수제 : 지방산(염), 지방산에스테르, 유자, 실리콘, 파라핀, 아스팔트, 왁스 등.

(18) 방청제 : 아질산염, 인산염, 산화아연 등.

(19) 금속불이온 제거제 : 폴리옥시알릴렌에테르 등.

(20) 광택제 : 에로린가이트제, 석탄계 등.

기타 공지된 시멘트 첨가제로서는 시멘트습윤제, 증점제, 분리제감제, 용점제, 건조속저감제, 강도증진제, 열프릴레임제, 방청제, 착색제, 방풍방수제, 고로슬랙, 폴리미어쉬, 신터매쉬, 크린커매쉬, 하스크매쉬, 실리카흄, 실리카가루 등을 들 수 있고 시멘트 조성물은 이를 공지된 시멘트 첨가제(재)의 복수를 함유할 것도 가능하다.

본 발명 시멘트 조성물 중에 포함되는 시멘트 및 물 이외의 성분에 대하여 특히 바람직하고 적합한 실시 형태로서는 다음의 1)~4)를 들 수 있다.

1) ① 본 발명의 시멘트 혼화제, ② 리그닌술폰산염의 2 성분을 필수로 하는 적당량, 또한, ① 본 발명의 시멘트 혼화제, ② 리그닌술폰산염의 배합중량비로서는 5~95:95~5가 바람직하며, 10~90:90~10의 범위가 보다 바람직하다.

2) ① 본 발명의 시멘트 혼화제, ② 옥시알릴렌계 소포제의 2 성분을 필수로 하는 적당량, 또한, ②의 옥시알릴렌계 소포제의 배합중량비로서는 ①의 본 발명의 시멘트 혼화제에 대하여 0.01~10중량%의 범위가 바람직하다.

3) ① 본 발명의 시멘트 혼화제, ② 목공소59-18338와 같은 폴리알릴렌글리콜모노(메타)마크릴산계 단량체, 및 이들의 단량체와 공중합이 가능한 단량체로 되는 공중합체, ③ 옥시알릴렌계 소포제의 3 성분을 필수로 하는 적당량, 또한, ③의 옥시알릴렌계 소포제의 배합중량비로서는 ①의 본 발명의 시멘트 혼화제와 ②의 공중합체 합계량에 대하여 0.01~10중량%의 범위가 바람직하다.

4) ① 본 발명의 시멘트 혼화제, ② 목공소62-68806과 같은 3-에틸-3-부텐-1-올 등의 특정 불포화알코올에 에틸렌산화물 등을 부가한 알케닐에테르계 단량체, 불포화카르복실산계 단량체, 및 이들의 단량체와 공중합이 가능한 단량체로 되는 공중합체, ③ 옥시알릴렌계 소포제의 3 성분을 필수로 하는 적당량, 또한, ③의 옥시알릴렌계 소포제의 배합중량비로서는 ①의 본 발명의 시멘트 혼화제와 ②의 공중합체 합계량에 대하여 0.01~10중량%의 범위가 바람직하다.

(실시예)

이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 다만, 예 중에서 특별한 언급이 없을 때에는 「%」는 「중량%」를, 「부」는 「중량부」를 나타내는 것으로 하여 중량평균 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)법에 의한 폴리에틸렌글리콜 환산 중량평균 분자량을 나타내는 것으로 한다.

(실시예 1)

시멘트 혼화제(1)의 제조

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 150부를 준비하여 교반하에 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(에틸렌산화물의 평균 부가 몰수 23개) 91부, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노마크릴레이트(에틸렌산화물의 평균 부가 몰수 25개) 89부, 마크릴산 20부, 물 50부, 및 연쇄이동제로서 3-메틸도데칸산 1.8부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 35부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 9부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하며 중합반응을 완성시켜 중량 평균 분자량 20800의 공중합체 수용액으로 된 본 발명의 시멘트

혼화제(1)을 얻었다.

(실시예 2)

시멘트 혼화제(2)의 제조

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 150부를 준비하여 교반하여 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 23개) 45부, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노마크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 25개) 135부, 마크릴산 20부, 물 50부, 및 연쇄미동제로서 3-메틸알로프로피온산 1.8부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 35부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 9부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜 중량 평균 분자량 24000의 공중합체 수용액으로 된 본 발명의 시멘트 혼화제(2)를 얻었다.

(실시예 3)

시멘트 혼화제(3)의 제조

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 150부를 준비하여 교반하여 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 23개) 135부, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노마크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 25개) 45부, 마크릴산 20부, 물 50부, 및 연쇄미동제로서 3-메틸알로프로피온산 1.7부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 35부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 9부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜 중량 평균 분자량 22000의 공중합체 수용액으로 된 본 발명의 시멘트 혼화제(3)를 얻었다.

(실시예 4)

시멘트 혼화제(1)의 제조

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 278부를 준비하여 교반하여 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 부록시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 130개) 48부, 부록시폴리에틸렌글리콜모노마크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 130개) 45부, 메타크릴산 2부, 마크릴산 5부, 물 100부, 및 연쇄미동제로서 3-메틸알로프로피온산 1.1부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 18부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 4부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜 30% 수산화나트륨수용액으로 중화시켜 중량 평균 분자량 47500의 공중합체 수용액으로 된 본 발명의 시멘트 혼화제(4)를 얻었다.

(실시예 5)

시멘트 혼화제(5)의 제조

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 278부를 준비하여 교반하여 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 부록시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 130개) 47부, 부록시폴리에틸렌글리콜모노마크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 130개) 46부, 마크릴산 6부, 물 100부, 및 연쇄미동제로서 3-메틸알로프로피온산 1.0부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 18부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 4부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜 30% 수산화나트륨수용액으로 중화시켜 중량 평균 분자량 50500의 공중합체 수용액으로 된 본 발명의 시멘트 혼화제(5)를 얻었다.

(비교예 1)

비교 시멘트 혼화제(1)의 제조

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 160부를 준비하여 교반하여 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 23개) 180부, 마크릴산 20부, 물 50부, 및 연쇄미동제로서 3-메틸알로프로피온산 1.5부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 35부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 9부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜 중량 평균 분자량 22500의 공중합체 수용액으로 된 비교 시멘트 혼화제(1)를 얻었다.

(비교예 2)

비교 시멘트 혼화제(2)의 제조

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 150부를 준비하여 교반하여 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 25개) 180부, 마크릴산 20부, 물 50부, 및 연쇄미동제로서 3-메틸알로프로피온산 1.9부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 35부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 9부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜 중량 평균 분자량 23000의 공중합체 수용액으로 된 비교 시멘트 혼화제(2)를 얻었다.

(비교예 3)

**비교 시멘트 혼화제(3)의 제조**

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 150부를 준비하여 교반하에 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 23개) 100부, 메타크릴산 100부, 물 50부, 및 연쇄이동제로서 3-머캅토프로피온산 2.9부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 35부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 9부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜, 중량 평균 분자량 24000의 공중합체 수용액으로 된 비교 시멘트 혼화제(3)을 얻었다.

**(비교예 4)****비교 시멘트 혼화제(4)의 제조**

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 150부를 준비하여 교반하에 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 메톡시폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 4개) 62부, 메톡시폴리에틸렌글리콜 모노아크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 25개) 118부, 메타크릴산 20부, 물 50부, 및 연쇄이동제로서 3-머캅토프로피온산 2.2부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 35부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 9부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜, 30% 수산화나트륨수용액으로 중화시켜, 중량 평균 분자량 19900의 공중합체 수용액으로 된 비교 시멘트 혼화제(4)를 얻었다.

**(비교예 5)****비교 시멘트 혼화제(5)의 제조**

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 278부를 준비하여 교반하에 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 부록시폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 13개) 96부, 메크릴산 4부, 물 100부, 및 연쇄이동제로서 3-머캅토프로피온산 0.9부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 18부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 4부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜, 30% 수산화나트륨수용액으로 중화시켜, 중량 평균 분자량 62800의 공중합체 수용액으로 된 비교 시멘트 혼화제(5)를 얻었다.

**(비교예 6)****비교 시멘트 혼화제(6)의 제조**

온도계, 교반기, 적하누두, 질소도입관 및 환류냉각기를 갖춘 유리제 반응용기에 물 278부를 준비하여 교반하에 반응용기 내를 질소치환하여, 질소분위기하에서 80℃까지 가열했다. 다음에 부록시폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트(에틸렌수산화물의 평균 부가 몰수 13개) 95부, 메크릴산 5부, 물 100부, 및 연쇄이동제로서 3-머캅토프로피온산 10.부를 혼합한 모노머수용액 및 5.2% 과황산암모늄수용액 18부를 4시간 동안 적하하여, 적하 종료 후 5.2% 과황산암모늄수용액 4부를 1시간 동안 더 적하했다. 그 후 1시간 계속해서 80℃로 온도를 유지하여 중합반응을 완성시켜, 30% 수산화나트륨수용액으로 중화시켜, 중량 평균 분자량 51000의 공중합체 수용액으로 된 비교 시멘트 혼화제(6)를 얻었다.

**(모르타르 시험)**

본 발명의 시멘트 혼화제(1)~(5) 및 비교를 위하여 비교 시멘트 혼화제(1)~(6)를 각각 첨가한 모르타르(시멘트 조성물)를 조정하여 유동치를 측정하였다.

시험에 사용한 재료 및 모르타르 배합은 치치부오노다(秩父小野田) 보통 포틀랜드 시멘트 600g, 도요무라(豊浦) 표준 모래 600g, 본 발명의 또는 비교 시멘트 혼화제를 포함한 물 200g이다. 각 시멘트 혼화제의 첨가량(시멘트에 대한 교형분의중량%)는 표1에 표시한다.

**(1) 상온(25℃)에서의 모르타르 시험**

모르타르는 호버트현 모르타르믹서(N-50형, 호버트사 제)로 3분간, 기계로 섞고 조정하여 직경 55mm, 높이 55mm인 속이 비어 있는 원통에 집어넣는다. 다음에 원통을 수직 방향으로 돌리운 후, 테이블 위에 파진 모르타르의 직경을 2 방향에 대해 측정하여 이 평균을 유동치로 삼았다. 이후, 모르타르 전향을 일어난 용기 내에서 소정의 시간을 가만히 놓아 둔 후, 위와 같은 조작을 되풀이하여 유동치의 기간경과에 따른 변화를 측정했다. 결과를 표1에 표시한다.

**(2) 저온(5℃)에서의 모르타르 시험**

시험에 사용하는 재료, 모르타르믹서 측정기구류를 5℃ 분위기하에서 냉각시켜, 상온의 경우와 같은 수법으로 모르타르를 조정하여 유동치를 측정했다. 단, 각 시멘트 혼화제의 첨가량은 상온에서의 유동치와 거의 같은 수치가 나오도록 조절했다. 결과를 표1에 표시한다.

[표 3]

종류	시멘트 혼화제의 비율	첨가량 (중량%)	상온(20℃)				저온(5℃)		
			유동성(mm)	30분후	60분후	90분후	유동성(mm)	30분후	90분후
실시예1	시멘트 혼화제 (1)	0.20	112	150	152	147	0.32	102	1.60
실시예2	시멘트 혼화제 (2)	0.20	110	147	122	100	0.28	108	1.40
실시예3	시멘트 혼화제 (3)	0.20	107	145	148	144	0.36	100	1.30
실시예4	시멘트 혼화제 (4)	0.30	109	135	128	117	0.40	101	1.38
실시예5	시멘트 혼화제 (5)	0.31	105	139	121	111	0.48	101	1.24
비교예1	비교시멘트 혼화제(1)	0.30	102	133	142	141	0.60	104	2.50
비교예2	비교시멘트 혼화제(2)	0.20	113	118	89	82	0.24	111	1.20
비교예3	비교시멘트 혼화제(3)	0.40	119	98	-	-	0.24	138	0.60
비교예4	비교시멘트 혼화제(4)	2.31	88	180	210	211	6.01	104	2.00
비교예5	비교시멘트 혼화제(5)	2.30	114	160	170	160	2.64	106	2.00
비교예6	비교시멘트 혼화제(6)	0.30	111	127	89	70	0.33	112	1.10

(주) 첨가량 = 고온에서의 첨가량 / 55℃에서의 첨가량

표1에서 비교 혼화제를 첨가한 모르타르는 상온에서의 슬럼프로스가 현저하든지 저온에서의 필요첨가량비율이 많은지 상온 및 저온시의 필요 첨가량이 현저하게 많은지 하는 데 대하여 본 발명 시멘트 혼화제를 첨가한 모르타르는 상온에서는 90분 후에도 유동치의 저하가 현저하게 억제되고 있으며 슬럼프로스 저감에 뛰어난 효과를 나타내고 있으며 또한 저온에서는 필요 첨가량의 비율이 적다는 것을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

이상에서 말한 바와 같이 본 발명에 의한 시멘트 혼화제는 고온시의 슬럼프로스가 적고 또한 저온시에도 충분한 분산 성능을 발휘하고 첨가량 증가가 적다는 감수성능의 온도 의존성이 적은 뛰어난 분산 성능을 가지며 고유동 콘크리트 등 높은 유동성이 요구되는 모르타르나 콘크리트에 유효하다.

본 발명의 조성물은 상기 시멘트 혼화제를 포함하기 때문에 높은 유동치를 나타내며 뛰어난 유동성을 가진다.

#### (57) 청구의 범위

##### 형구항 1

공중합체(A)와 공중합체(B) 중 하나 또는 공중합체(A) 및 공중합체(B)를 포함하여 이루어지며,

상기 공중합체(A)는 하기의 일반식(1)의 구성단위(Ⅰ)와 하기의 일반식(2)의 구성단위(Ⅱ)를 필수 구성요소로서 포함하고, 하기의 일반식(3)의 구성단위(Ⅲ)를 더 포함할 수 있으며,

구성단위(Ⅲ)의 함량은 공중합체(A)의 45중량% 이하이고,

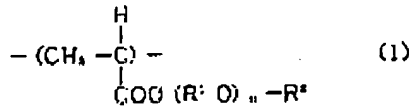
공중합체(A)는 추가단량체의 단량체단위로부터 유도되는 구성단위를 더 포함할 수 있고,

상기 추가단량체는 단량체(a), (b), (c)와 공중합가능하고,

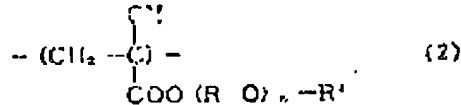
단량체(a)는 구성단위(Ⅰ)를 부여하는 단량체이고, 단량체(b)는 구성단위(Ⅱ)를 부여하는 단량체이며, 단량체(c)는 구성단위(Ⅲ)를 부여하는 단량체이며,

공중합체(B)는 공중합체(A)를 알칼리성 물질로 다시 중화시켜 얻어지고,

상기 일반식(1)은



상기 일반식(2)은



로 각각 표시되고,

(단,  $\text{R}^1\text{O}$  및  $\text{R}^2\text{O}$ 는 각각 탄소원자수 2~16인 옥시알킬렌기 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 상기 혼합물의 경우는 블록 상태로 부가되거나 불규칙적으로 부가되어도 좋으며,  $n$  및  $n$ 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 횟수를 나타내며,  $m$  및  $n$ 은 10 이상의 양수로서,  $m$ 과  $n$ 은 동일한 수를 나타내고,

$\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다.)

일반식 (3)은



으로 표시되는 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

(단,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ 는 각각 독립하여 수소원자, 메틸기 또는  $(\text{CH}_2)_p$  COOX기를 나타내며, X는 수소원자, 1가금속, 2가금속, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타내며 p는 0~2인 정수를 나타내며 COOX기가 2개 존재할 경우는 두수들을 합성해도 좋다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 구성단위(Ⅰ)/구성단위(Ⅱ)/구성단위(Ⅲ)/상기 추가구성단위의 비율은 5-93/5-93/2-40/0-50 중량%인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 구성단위(Ⅲ)의 함량은 공중합체(A)의 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

청구항 7

공중합체(A)와 공중합체(B) 중 하나 또는 공중합체(A) 및 공중합체(B)를 포함하여 이루어지며,

상기 공중합체(A)는 하기의 일반식(1)의 구성단위(Ⅰ)와 하기의 일반식(2)의 구성단위(Ⅱ)를 필수 구성요소로서 포함하고, 하기의 일반식(3)의 구성단위(Ⅲ)를 더 포함할 수 있으며,

구성단위(Ⅲ)의 함량은 공중합체(A)의 45중량% 이하이고,

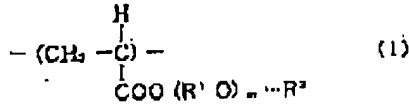
공중합체(A)는 추가단량체의 단량체단위로부터 유도되는 구성단위를 더 포함할 수 있고,

상기 추가단량체는 단량체 (a), (b), (c)와 공중합가능하고,

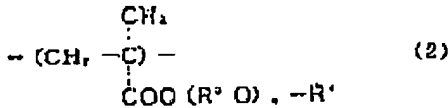
단량체 (a)는 구성단위 (I)를 부여하는 단량체이고, 단량체 (b)는 구성단위 (II)를 부여하는 단량체이며, 단량체 (c)는 구성단위 (III)를 부여하는 단량체이며,

공중합체 (B)은 공중합체 (A)를 알칼리성 물질로 더욱 중화시켜 얻어지고,

상기 일반식 (1)은



상기 일반식 (2)는



로 각각 표시되고,

(단,  $\text{R}^1\text{O}$  및  $\text{R}^3\text{O}$ 는 각각 탄소원자수 2~18인 옥시알킬렌기 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 상기 혼합물의 경우는 블록 상태로 부가되거나 불규칙적으로 부가되어도 좋으며,  $n$  및  $m$ 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 횟수를 나타내며,  $n$ 은 10~300,  $m$ 은 110~300이거나, 또는  $n$ 은 110~300,  $m$ 은 10~300이고,

$\text{R}^2$  및  $\text{R}^4$ 는 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다.)

일반식 (3)은



으로 표시되는 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

(단,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ 는 각각 독립하여 수소원자, 페틸기 또는  $(\text{O})_p$ ,  $\text{COOX}$ 기를 나타내며,  $X$ 는 수소원자, 1가금속, 2가금속, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타내며  $p$ 는 0~2인 정수를 나타내며  $\text{COOX}$ 기가 2개 존재할 경우는 무수물 형태 형성해도 좋다.)

참구항 8

제 7항에 있어서, 구성단위 (I)/구성단위 (II)/구성단위 (III)/상기 추가구성단위의 비율은 5-93/5-93/2-40/0-50중량 %인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

참구항 9

제 7항에 있어서, 상기 구성단위 (III)의 함량은 공중합체 (A)의 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

참구항 10

공중합체 (A)와 공중합체 (B) 중 하나 또는 공중합체 (A) 및 공중합체 (B)를 포함하여 이루어지며,

상기 공중합체 (A)는 하기의 일반식 (1)의 구성단위 (I)와 하기의 일반식 (2)의 구성단위 (II)를 필수 구성요소로서 포함하고, 하기의 일반식 (3)의 구성단위 (III)를 더 포함할 수 있으며,

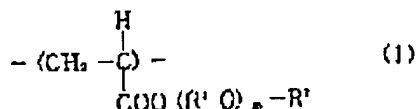
공중합체 (A)는 추가단량체의 단량체단위로부터 유도되는 구성단위를 더 포함할 수 있고,

상기 추가단량체는 단량체 (a), (b), (c)와 공중합가능하고,

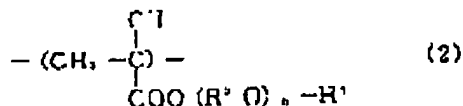
단량체 (a)는 구성단위 (I)를 부여하는 단량체이고, 단량체 (b)는 구성단위 (II)를 부여하는 단량체이며, 단량체 (c)는 구성단위 (III)를 부여하는 단량체이며,

공중합체 (B)은 공중합체 (A)를 알칼리성 물질로 더욱 중화시켜 얻어지고,

상기 일반식(1)은



상기 일반식(2)는



로 각각 표시되고,

(단,  $\text{R}^1\text{O}$  및  $\text{R}^2\text{O}$ 는 각각 탄소원자수 2~10인 옥시알킬렌기 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 상기 혼합물의 경우는 블록 상태로 부가되거나 불규칙적으로 부가되어도 좋으며,  $n$  및  $m$ 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타내며,  $n$  및  $m$ 은 10 이상의 양수를 나타내고,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다.)

일반식 (3)은



으로 표시되며,

(단,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^7$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는  $(\text{CH}_2)_x\text{COOX}$ 기를 나타내며,  $\text{X}$ 는 수소원자, 1가금속, 2가금속, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타내며  $x$ 는 0~2인 정수를 나타내며  $\text{COOX}$ 기가 2개 존재할 경우는 무수물을 형성해도 좋다.)

구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/상기 추가구성단위의 비율은 5~99/5~99/2~40/0~50중량%인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

형구항 11

제 10항에 있어서, 구성단위(I)/구성단위(II)/구성단위(III)/상기 추가구성단위의 비율은 5~81/15~91/4~30/0~30중량%인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

형구항 12

제 10항에 있어서, 구성단위(III)의 함량은 공중합체(A)의 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

형구항 13

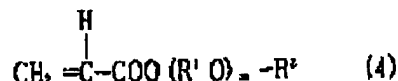
공중합체(C)와 공중합체(D) 중 하나 또는 공중합체(C) 및 공중합체(D)를 포함하여 이루어지며,

상기 공중합체(C)는 공단량체를 공중합하여 얻어지며,

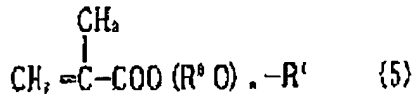
상기 공단량체는 하기의 일반식(4)의 단량체(a)와 하기의 일반식(5)의 단량체(b)를 포함하고, 상기 공단량체는 또한 상기 공단량체에 대해 45중량% 이하의 불포화카르복실단량체(c)를 더 포함할 수 있고, 상기 공단량체는 단량체(a), (b), (c)와 공중합가능한 추가단량체를 더 포함할 수 있으며,

공중합체(D)는 공중합체(C)를 알칼리성 물질로 더욱 중화시켜 얻어지고,

상기 일반식(4)는



상기 일반식(5)는



로 각각 표시되는 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

(단,  $\text{R}^1 \text{O}$  및  $\text{R}^1$ 은 각각 탄소원자수 2~18인 옥시알킬렌기 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 상기 혼합물의 경우는 불록 상태로 부가되거나 불규칙적으로 부가되어도 좋으며,  $n$  및  $n$ 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수율 나타내며,  $n$  및  $n$ 은 10 이상의 양수로서,  $n$ 과  $n$ 은 동일한 수를 나타내고,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^1$ 은 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다.)

#### 청구항 14

제 13항에 있어서, 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/상기 추가단량체의 비율이 5-93/5-93/2-40/0-50 중량% 인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

#### 청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 공단량체는 단량체(c)를 포함하고, 상기 단량체(c)의 함량은 공중합체의 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

#### 청구항 16

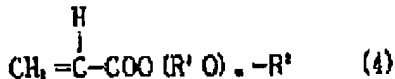
하기의 공중합체(C)와 공중합체염(D) 중 하나 또는 공중합체(C) 및 공중합체염(D)를 포함하여 이루어지며,

상기 공중합체(C)는 공단량체를 공중합하여 얻어지며,

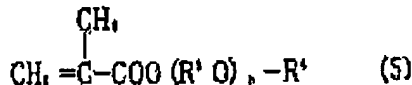
상기 공단량체는 하기의 일반식(4)의 단량체(a)와 하기의 일반식(5)의 단량체(b)를 포함하며, 상기 공단량체는 또한 상기 공단량체에 대해 45중량% 이하의 불포화카르복실단량체(c)를 더 포함할 수 있고, 상기 공단량체는 단량체(a), (b), (c)와 공중합가능한 추가단량체를 더 포함할 수 있으며,

공중합체염(D)은 공중합체(C)를 알칼리성 물질로 더욱 중화시켜 얻어지고,

상기 일반식(4)는



상기 일반식(5)는



로 각각 표시되는 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

(단,  $\text{R}^1 \text{O}$  및  $\text{R}^1$ 은 각각 탄소원자수 2~18인 옥시알킬렌기 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 상기 혼합물의 경우는 불록 상태로 부가되거나 불규칙적으로 부가되어도 좋으며,  $n$  및  $n$ 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수율 나타내며,  $n$ 은 10-300,  $n$ 은 110-300 또는  $n$ 은 110-300,  $n$ 은 10-3000)고,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^1$ 은 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다.)

#### 청구항 17

제 15항에 있어서, 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/상기 추가단량체의 비율이 5-93/5-93/2-40/0-50 중량% 인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

#### 청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 공단량체는 단량체(c)를 포함하고, 상기 단량체(c)의 함량은 공중합체의 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

#### 청구항 19

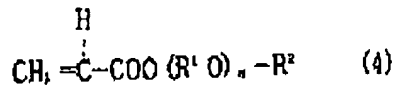
하기의 공중합체(C)와 공중합체염(D) 중 하나 또는 공중합체(C) 및 공중합체염(D)를 포함하여 이루어지며,

상기 공중합체(C)는 공단량체를 공중합하여 얻어지며,

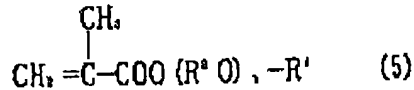
상기 공단량체는 하기의 일반식(4)의 단량체(a)와 하기의 일반식(5)의 단량체(b)를 포함하며, 상기 공단



합체는 또한 상기 공단량체에 대해 45중량% 이하의 불포화카르복실단량체(c)를 더 포함할 수 있고, 상기 공단량체는 단량체(a), (b), (c)와 공중합가능한 추가단량체를 더 포함할 수 있으며, 공중합체(D)는 공중합체(C)를 알칼리성 물질로 더욱 중화시켜 얻어지고, 상기 일반식(4)는



상기 일반식(5)는



로 각각 표시되고, 단량체(a)/단량체(b)/단량체(c)/상기 추가단량체의 비율이 5-99/5-99/2-40/0-50 중량%인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

(단, R<sup>1</sup>O 및 R<sup>2</sup>O는 각각 탄소원자수 2~18인 옥시알킬렌기 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 표시하고, 상기 혼합물의 경우는 블록 상태로 부가되거나 블록적으로 부가되어도 좋으며, n 및 m은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타내며, n 및 m은 10 이상의 양수이고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 탄소 원자수 1~30의 지방족 또는 지방족 고리 탄화수소기를 나타낸다.)

#### 청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 공단량체는 단량체(c)를 포함하고, 상기 단량체(c)의 함량은 공단량체의 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 시멘트혼화제.

#### 청구항 21

시멘트와, 제 1항 내지 20항 중 어느 한 항에 기재된 시멘트 혼화제와, 물을 포함하여 이루어지는 시멘트 조성물.